

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-245787

(43)Date of publication of application : 19.09.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

(21)Application number : 08-050116

(71)Applicant : KANSAI SHOKUBAI KAGAKU KK

(22)Date of filing : 07.03.1996

(72)Inventor : KITANI YOICHI

MINAMIBATA YUTAKA

OSHIUMI TOSHIYA

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material less influenced by chloride substance such as residual Li, Na, K not reacted by specifying the content of the root sulfate in a composite oxide between lithium and transient metal in a lithium secondary battery.

SOLUTION: The positive electrode active material for a lithium secondary battery is expressed by general formula: Li_xMyO_2 . In this formula, x is 0.3 to 1.2, y is 0.8 to 1.2, and M denotes a transient metal. In this positive electrode active material, the content of the root sulfate (SO_4) in the composite oxide between lithium and transient metal is set to 0.1 to 2.0wt.% to the composite oxide expressed by the above formula. Therefore, before pasting the above composite oxide, sulfuric salt substance such as sodium sulfated potassium sulfate is added to the composite oxide. Solvent is then added to the composite oxide and pasted and this is applied to an aluminum foil as a positive electrode active material. As a result, corrosion of the aluminum foil surface being a positive electrode collector and deterioration of the battery characteristics can be restricted.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-245787

(43) 公開日 平成9年(1997)9月19日

(51) Int.Cl.⁶
H 0 1 M 4/58

識別記号 庁内整理番号

F I
H 0 1 M 4/58

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-50116

(22) 出願日 平成8年(1996)3月7日

(71) 出願人 596032029

関西触媒化学株式会社
大阪府堺市柏木町1丁3番13号

(72) 発明者 木谷 陽一

大阪府堺市柏木町1丁3番13号 関西触媒
化学株式会社内

(72) 発明者 南畑 豊

大阪府堺市柏木町1丁3番13号 関西触媒
化学株式会社内

(72) 発明者 鷺海 俊也

大阪府堺市柏木町1丁3番13号 関西触媒
化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質

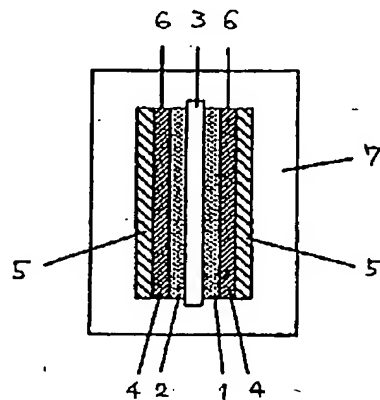
(57) 【要約】

【課題】 電池特性の劣化を防止し得るリチウム二次電池を得る。

【解決手段】 一般式 (1)

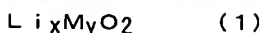
Li_xMyO_2 (1)

〔式中、Xは0.3～1.2を示し、yは0.8～1.2を示し、Mは遷移金属を示す。〕で示されるリチウムと遷移金属との複合酸化物中の硫酸根 (SO₄) の含有率が0.1重量%以上かつ2.0重量%以下であるリチウム二次電池用正極活物質。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】一般式 (1)

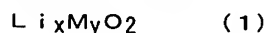


【式中、Xは0.3～1.2を示し、yは0.8～1.2を示し、Mは遷移金属を示す。】で示されるリチウムと遷移金属との複合酸化物中の硫酸根 (SO₄) の含有率が、一般式 (1) の複合酸化物に対して0.1重量%以上かつ2.0重量%以下であるリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 2】Mがコバルト、マンガン、ニッケルからなる少なくとも1種である請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 3】Mがコバルトである請求項 2 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 4】リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、ばい焼して一般式 (1)



【式中、Xは0.3～1.2を示し、yは0.8～1.2を示し、Mは遷移金属を示す。】で示されるリチウムと遷移金属との複合酸化物を製造し、該複合酸化物に溶媒を添加してペースト状にし、該ペーストをアルミニウム箔に適用し、プレス、乾燥するリチウム二次電池用正極の製造法において、前記ペースト製造前に硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム、硫酸アルミニウム、硫酸チタニル、硫酸バナジル、硫酸スズ、硫酸クロム、硫酸マンガン、硫酸コバルト及び硫酸鉄アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の硫酸塩物質を、一般式 (1) の複合酸化物100重量%に対する硫酸根 (SO₄) の含有率が0.1重量%以上かつ2.0重量%以下になるように配合することを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造法。

【請求項 5】請求項 1～3のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質およびアルミ箔を含むリチウム二次電池用正極。

【請求項 6】請求項 5 のリチウム二次電池用正極を含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用正極活物質に関し、特に二次電池の正極集電体の腐食を防止すると共に、電池特性の劣化を防止し得るリチウムと遷移金属との複合酸化物からなるリチウム二次電池用正極活物質及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩により電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進んでおり、これらの駆動用電源とされる電池として高エネルギー密度二次電池の需要が増大している。従来より、これら電子機器

の電源に使用される二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等が知られているが、これら電池は放電電圧が低く、エネルギー密度の高い電池を得るという観点からは未だ不十分である。

【0003】この要望を満たす正極活物質としてリチウムをインターカレーション、デインターカレーションすることのできる層状化合物としてリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO₂) 等のリチウムと遷移金属との複合酸化物を正極活物質として用いることが提案され、4V級の高エネルギー密度二次電池の開発が進められており、既に一部実用化されている。ところで、前述した正極活物質としてリチウムと遷移金属との複合酸化物を用いる場合、正極集電体にアルミニウム箔を用いて実用化が図られている。

【0004】前述したリチウムと遷移金属との複合酸化物を正極活物質に用いた場合、著しい塩基性を呈し、正極集電体であるアルミニウム箔に塗着するとアルミニウム箔表面を腐食して崩れを生じたり、均一な塗膜を形成し得ないなどの問題があった。

【0005】また、この様な塩基性成分は、二次電池を高温 (例えば60℃) で保存した場合、極板上に被膜を形成し、電池特性を著しく劣化させるという問題があった。

【0006】さらに、この様な塩基性成分は、湿気を吸収しやすく、二次電池内に混入した水分が電解質を分解し電池特性を劣化させる原因となるなど、電池構成上の問題点が生じやすかった。

【0007】この様なアルミニウム箔の腐食の原因については、リチウムと遷移金属との複合酸化物中に残留しているナトリウムとカリウムが関係しており、これらの含有量を200ppm以下にすることでアルミニウム箔の腐食を防止できるといわれている (特開平5-343066号公報)。しかし、本発明者等が研究した結果、アルミニウム箔の腐食についてはリチウムと遷移金属との複合酸化物中に残留している塩基性成分 (ナトリウム、カリウム) のアルミニウム箔腐食に対する寄与は少なく、アルミニウム箔腐食の主原因は残留している未反応のリチウムであり、未反応リチウムの含有率が多い場合に腐食が生じることを発見した。

【0008】従って、未反応のリチウムの含有率が少ないリチウムと遷移金属との複合酸化物である正極活物質を得ることができれば、アルミニウム箔の腐食を解決することが可能である。そのため、ばい焼時のリチウムや遷移金属と酸素との反応を完結させ、未反応のリチウムをなくすることが大変重要である。

【0009】しかし、工業的に多量生産を考えた大型炉では、炉内部の温度分布が一定でなく、温度差が大きいことが知られている。このため、炉内部の温度分布を一定にする方法として各部分が目的温度になるように設定温度を変化させたり、配置を考えたりして行っている

が、現実には炉内部の各部分の温度差はあまり縮まらないことが知られている。

【0010】この様な炉でリチウムと遷移金属との複合酸化物を製造する場合、部分的にばい焼温度が目的とする温度範囲から外れるために、炉内の部分によって未反応のリチウムが多くなったり、リチウムと遷移金属との複合酸化物である一次粒子が成長し、粗大化したりする。この様に工業的に多量生産を考えた大型炉では、各部分の全ての原料を完全に均一に反応させることは不可能である。また、この方法以外に未反応のリチウムの含有率が少ないリチウムと遷移金属との複合酸化物である正極活物質を得る方法としては、これらばい焼した未反応のリチウムの含有率の多いリチウムと遷移金属との複合酸化物を水洗することにより、容易に残留している未反応リチウム、ナトリウム及びカリウム等の塩基性物質を除去することが可能である（特開平3-64840号公報および特開平3-272564号公報）。しかし、この方法では、工程が増加するためにコスト的には相当高価なものになることが知られている。

【0011】

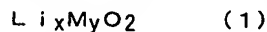
【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上に述べた事情に鑑み、残留している未反応のリチウム、ナトリウムおよびカリウム等の塩基性物質の影響の少ないリチウム二次電池用正極活物質を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、リチウムと遷移金属との複合酸化物中に残留している塩基性成分について鋭意研究を重ねた結果、リチウムと遷移金属との複合酸化物中に特定の硫酸塩物質を少量含有させることにより、残留する塩基性成分である未反応リチウムや原料不純物に由来するナトリウム等の含有率が多くても、アルミニウム箔を腐食したり電池特性の劣化がないことを見出した。

【0013】本発明は、以下のリチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極及びその製造法並びにリチウム二次電池を提供するものである。

【0014】項1. 一般式(1)

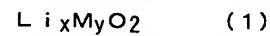


〔式中、Xは0.3～1.2を示し、yは0.8～1.2を示し、Mは遷移金属を示す。〕で示されるリチウムと遷移金属との複合酸化物中の硫酸根(SO₄)の含有率が、一般式(1)の複合酸化物に対して0.1重量%以上かつ2.0重量%以下であるリチウム二次電池用正極活物質。

【0015】項2. Mがコバルト、マンガン、ニッケルからなる少なくとも1種である請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【0016】項3. Mがコバルトである請求項2に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【0017】項4. リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、ばい焼して一般式(1)



〔式中、Xは0.3～1.2を示し、yは0.8～1.2を示し、Mは遷移金属を示す。〕で示されるリチウムと遷移金属との複合酸化物を製造し、該複合酸化物に溶媒を添加してペースト状にし、該ペーストをアルミニウム箔に適用し、プレス、乾燥するリチウム二次電池用正極の製造法において、前記ペースト製造前に硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム、硫酸アルミニウム、硫酸チタニル、硫酸バナジル、硫酸スズ、硫酸クロム、硫酸マンガン、硫酸コバルト及び硫酸鉄アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の硫酸塩物質を、一般式(1)の複合酸化物100重量%に対する硫酸根(SO₄)の含有率が0.1重量%以上かつ2.0重量%以下になるように配合することを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造法。

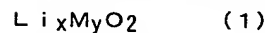
【0018】項5. 項1～3のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質およびアルミ箔を含むリチウム二次電池用正極。

【0019】項6. 項5のリチウム二次電池用正極を含むリチウム二次電池。

【0020】本発明のリチウム二次電池用正極は、リチウム二次電池用正極活物質、アルミ箔の他にカーボンブラック等の導電性材料、フッ素樹脂等の結着剤などが含まれるが、該正極からアルミ箔を除去し、焼成すれば、導電性材料、結着剤は除去され、残渣のLi、遷移金属及び硫酸根含量を測定することにより、本発明のリチウム二次電池用正極であることは確認できる。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明において、一般式(1)



〔式中、Xは0.3～1.2を示し、yは0.8～1.2を示し、Mは遷移金属を示す。〕で示されるリチウムと遷移金属との複合酸化物は、リチウム炭酸塩と1種以上の遷移金属またはその炭酸塩酸化物とを混合し、ばい焼することにより、容易に合成されるものである。

【0022】yは0.8～1.2、好ましくは約1である。

【0023】遷移金属(M)は、特に限定されないが、例えばコバルト、ニッケル、マンガン等が挙げられ、これらは1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0024】好ましい遷移金属は、コバルト、ニッケルおよびマンガンからなる群から選ばれる少なくとも1種である。最も好ましい遷移金属は、コバルトである。

【0025】本発明において、リチウムと遷移金属との複合酸化物に含有される硫酸塩物質としては、硫酸塩物

質が、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム、硫酸アルミニウム、硫酸チタニル、硫酸バナジル、硫酸スズ、硫酸クロム、硫酸マンガン、硫酸コバルト及び硫酸鉄アンモニウムが挙げられ、これらは1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0026】硫酸塩物質の含有量は、一般式(1)の複合酸化物100重量%に対して、硫酸根(SO₄)として0.1重量%以上かつ2.0重量%以下、好ましくは0.3重量%以上かつ1.0重量%以下である。

【0027】硫酸根(SO₄)含量が0.1重量%以下では正極集電体であるアルミニウム箔表面を腐食したり、電池特性を劣化させる。一方、硫酸根(SO₄)含量が多すぎると、アルミニウム箔表面の腐食は発生しないが、電池性能の低下が徐々に起こるため、2.0重量%以下が好ましい。

【0028】上述の硫酸塩物質を含有させる方法としては、リチウム原料と遷移金属原料を混合する際に、所定量の上記硫酸塩物質を添加して焼成する方法、予めリチウム原料または遷移金属原料を合成する際、上記硫酸塩を所定量残留させる方法、或いはリチウムと遷移金属との複合酸化物を焼成して得た後、所定量の上記硫酸塩物質を添加して混合する方法などの適宜の方法により実施することができる。

【0029】また、本発明で用いられるリチウム原料と遷移金属原料は、当業者には周知の材料であり、例えばリチウム原料としては炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、有機酸リチウムなどが挙げられ、また遷移金属原料としては、例えばコバルト、ニッケル、マンガン等の金属粉、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩、有機酸塩等が挙げられ、特に限定されない。

【0030】本発明のリチウム二次電池は、本発明のリチウム二次電池用正極を用い、当業者により容易に製造することができる。

【0031】

【発明の効果】本発明は、リチウム二次電池中のリチウムと遷移金属との複合酸化物中の硫酸根(SO₄)の含有量を、上記硫酸塩物質の配合により、0.1重量%以上かつ2.0重量%以下に制御し、その結果、正極集電体であるアルミニウム箔表面の腐食ならびに電池特性の劣化を抑制することができ、その工業的価値は極めて大きい。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより詳細に説明する。

【0033】実施例1～8及び比較例1

(1) リチウムコバルト複合酸化物の合成

硫酸コバルト水溶液と重炭酸ナトリウム水溶液を反応させ、沈殿を濾過、水洗、乾燥して塩基性炭酸コバルトを

得る操作において、塩基性炭酸コバルト中の硫酸根(SO₄)の含有率を、反応時のpHと水洗条件を調節することにより、500ppmから6000ppm台に変動させた。次いで、この塩基性炭酸コバルトを空气中(窒素/酸素=80/20:容量比)、400℃で酸化ばい焼することにより四三酸化コバルトを得た。こうして得た四三酸化コバルトと炭酸リチウムをコバルト/リチウム比が1.04(原子比)になるように加え、十分混合した後、空气中(窒素/酸素=80/20:容量比)、900℃で20時間ばい焼して反応させ、次いでボールミル中で6μmまで粉碎し、リチウムコバルト複合酸化物(LiCoO₂)を得た。このリチウムコバルト複合酸化物中の未反応リチウム、およびナトリウムの含有率を、水抽出後原子吸光分析法により測定した。また、リチウムコバルト複合酸化物中の硫酸根(SO₄)はイオンクロマトグラフィーにより測定した。結果を表1に示す。

【0034】(2) アルミニウム箔の腐食試験：上記(1)で得たリチウムコバルト複合酸化物を5g採り、5ccの純水を入れたビーカー内で攪拌し、17時間放置後、5cm四方に切断したアルミニウム箔(厚み0.3mm)の上にスラリー状に塗布後、110℃で1時間放置し、アルミニウム箔の腐食の程度を評価した。結果を表1に示す。

【0035】(3) 電池の作成

正極活物質として、リチウムコバルト複合酸化物100重量部、アセチレンブラック4重量部、グラファイト4重量部、フッ素樹脂系粘結材7重量部を混合し、カルボキシメチルセルローズ水溶液に懸濁させてペースト状にした。ペーストをアルミ箔に塗着し、十分に乾燥し、1トン/cm²の圧力でプレスし、2cm角に打ち抜いて正極板とした。負極には金属リチウム箔を用いた。図1に示すようにしてリチウム二次電池を作成した。図1において、1は正極、2は負極、3はセパレーター、4は集電板、5は締め付け金具、6は端子、7は電解液である。電解液には、炭酸プロピレンと炭酸エチレンの等容積混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1モル/Lの割合で溶解したものをを用いた。

【0036】(4) 電池性能の評価

放電容量は、20℃、1A定電流で4.15Vまで初充電し、初充電終了後5時間開回路状態で放置し、次に1A定電流で3Vまで放電した。結果を表1に示す。

【0037】実施例9～15

市販の四三酸化コバルトと炭酸リチウムを混合する際に、所定量の硫酸ナトリウムを添加し、十分に混合した後、空气中、900℃で20時間ばい焼して反応させ、次いでボールミル中で6μmまで粉碎し、リチウムコバルト複合酸化物を得た。このリチウムコバルト複合酸化物についても実施例1～6と同様の方法によって未反応リチウム、ナトリウムおよび硫酸根(SO₄)の含有率を

測定すると共に、アルミニウム箔の腐食の程度、およびこれら2次電池の放電容量を測定した。結果を表2に示す。

【0038】実施例16～17

市販の四三酸化コバルトと炭酸リチウム原料として、各原料の所定量を十分に混合した後、空气中、900℃で20時間ばい焼して反応させ、次いでボールミル中で6μまで粉碎し、リチウムコバルト複合酸化物を得た。これに所定量の硫酸ナトリウム微粉末を添加、十分に混合した。このリチウムコバルト複合酸化物についても実施例1～6と同様の方法によって未反応リチウム、ナトリウムおよび硫酸根(SO₄)の含有率を測定すると共に、アルミニウム箔の腐食の程度、およびこれら2次電池の放電容量を測定した。結果を表3に示す。

【0039】実施例18～20及び比較例2

市販の四三酸化コバルトと炭酸リチウムを混合する際に、所定量の硫酸アルミニウムを添加し、十分に混合した後、空气中、900℃で20時間ばい焼して反応させ、次いでボールミル中で6μまで粉碎し、リチウムコバルト複合酸化物を得た。このリチウムコバルト複合酸化物についても実施例1～6と同様の方法によって未反

応リチウム、ナトリウムおよび硫酸根(SO₄)の含有率を測定すると共に、アルミニウム箔の腐食の程度、およびこれら2次電池の放電容量を測定した。結果を表4に示す。

【0040】比較例3～6

市販の四三酸化コバルトと炭酸リチウムを原料として、リチウムコバルト複合酸化物を混合するに際し、上記の実施例のように硫酸ナトリウムや硫酸アルミニウムのような硫酸塩の添加を行わなかった。このリチウムコバルト複合酸化物についても実施例1～8と同様の方法によって未反応リチウム、ナトリウムおよび硫酸根(SO₄)の含有率を測定すると共に、アルミニウム箔の腐食の程度、およびこれら2次電池の放電容量を測定した。結果を表5に示す。

【0041】なお、表1～表5のアルミニウム箔(A1箔)腐食の欄において、“○”は、腐食が起こっていないことを示す。

【0042】“×”は、腐食が起こったことを示す。

【0043】

【表1】

〔原料の塩基性炭酸コバルトの合成条件を調節した場合〕

| | Co/Li 比 | 残留成分 (ppm) | | | Al箔 腐食 | 放電容量 (mAh/g) |
|------|------------|------------|------|-----------------|-----------|-----------------|
| | | 未反応Li | Na | SO ₄ | | |
| 比較例1 | 1.04 | 380 | 290 | 960 | × | 84 |
| 実施例1 | 1.04 | 360 | 490 | 1200 | ○ | 126 |
| 実施例2 | 1.04 | 600 | 840 | 1400 | ○ | 130 |
| 実施例3 | 1.04 | 330 | 1200 | 3200 | ○ | 128 |
| 実施例4 | 1.04 | 450 | 770 | 3500 | ○ | 132 |
| 実施例5 | 1.04 | 560 | 610 | 5000 | ○ | 130 |
| 実施例6 | 1.02 | 670 | 690 | 4700 | ○ | 134 |
| 実施例7 | 1.00 | 820 | 600 | 5400 | ○ | 135 |
| 実施例8 | 1.00 | 660 | 2300 | 8500 | ○ | 129 |

【0044】

【表2】

〔硫酸ナトリウムを添加して焼成した場合〕

| | Na ₂ SO ₄ 添加 量(ミレル%) | Co/Li 比 | 残留成分 (ppm) | | | Al箔 腐食 | 放電容量 (mAh/g) |
|-------|---|------------|------------|-------|-----------------|-----------|-----------------|
| | | | 未反応Li | Na | SO ₄ | | |
| 実施例9 | 3 | 1.04 | 420 | 1200 | 1400 | ○ | 128 |
| 実施例10 | 5 | 1.04 | 650 | 2100 | 4500 | ○ | 132 |
| 実施例11 | 10 | 1.00 | 720 | 4800 | 9900 | ○ | 131 |
| 実施例12 | 16 | 1.01 | 520 | 7400 | 16400 | ○ | 128 |
| 実施例13 | 19 | 1.00 | 810 | 8200 | 19300 | ○ | 124 |
| 実施例14 | 22 | 1.02 | 640 | 9500 | 22400 | ○ | 110 |
| 実施例15 | 37 | 1.00 | 470 | 16300 | 35600 | ○ | 100 |

【0045】

【表3】

〔リチウムコバルト酸化物を焼成して得た後、硫酸ナトリウムを添加、混合した場合〕

| | Na ₂ SO ₄ 添加 量(ミレル%) | Co/Li 比 | 残留成分 (ppm) | | | Al箔 腐食 | 放電容量 (mAh/g) |
|-------|---|------------|------------|------|-----------------|-----------|-----------------|
| | | | 未反応Li | Na | SO ₄ | | |
| 実施例16 | 7 | 1.03 | 560 | 3800 | 8400 | ○ | 129 |

【0046】

| | | | | | | | |
|-------|----|------|-----|------|-------|---|-----|
| 実施例17 | 13 | 1.02 | 620 | 5200 | 12500 | ○ | 127 |
|-------|----|------|-----|------|-------|---|-----|

【表4】

〔硫酸アルミニウムを添加して焼成した場合〕

| | Na ₂ SO ₄ 添加 量(ミレル%) | Co/Li 比 | 残留成分 (ppm) | | | Al箔 腐食 | 放電容量 (mAh/g) |
|-------|---|------------|------------|-----|-----------------|-----------|-----------------|
| | | | 未反応Li | Na | SO ₄ | | |
| 比較例2 | 0 | 1.04 | 490 | 530 | 810 | × | 85 |
| 実施例18 | 1 | 1.03 | 640 | 420 | 1100 | ○ | 127 |
| 実施例19 | 3 | 1.00 | 810 | 650 | 7300 | ○ | 133 |
| 実施例20 | 5 | 1.03 | 690 | 800 | 15200 | ○ | 128 |

【0047】

【表5】

〔硫酸塩物質を添加しなかった場合〕

| | Co/Li 比 | 残留成分 (ppm) | | | Al箔 腐食 | 放電容量 (mAh/g) |
|------|------------|------------|-----|-----------------|-----------|-----------------|
| | | 未反応Li | Na | SO ₄ | | |
| 比較例3 | 1.04 | 350 | 70 | 480 | × | 110 |
| 比較例4 | 1.04 | 390 | 170 | 620 | × | 114 |
| 比較例5 | 1.02 | 620 | 360 | 750 | × | 96 |
| 比較例6 | 1.00 | 780 | 250 | 570 | × | 60 |

なお、表5に示されるSO₄含量は、原料中の不純物に基づくものである。

【0048】これらの例に示されるように、硫酸根(SO₄)の含有率が0.1%以下のリチウムコバルト複合酸化物を用いた場合には、アルミニウム箔の腐食が認められたが、硫酸根(SO₄)の含有率が0.1重量%以上のリチウムコバルト複合酸化物を用いた場合には、アルミニウム箔の腐食が認められなかった。

【0049】この様に、上記硫酸塩物質をリチウム・遷移金属複合酸化物に含有させることによるアルミ箔の腐食防止効果は大であるが、硫酸根(SO₄)の含有率が増加してくると徐々に電池性能の低下が見られるようになる。従って、リチウムコバルト複合酸化物中の硫酸根(SO₄)の含有率は0.1重量%以上かつ2.0重量%以下、好ましくは0.3重量%～1.0重量%が望ましい。

【0050】また、本実施例では、リチウムコバルト複合酸化物中の硫酸根(SO₄)の含有率が0.1重量%以下でも、0.1重量%以上になるように硫酸ナトリウムまたは硫酸アルミニウムを用いたが、これら以外の他の硫酸塩物質を用いてもよい。

【0051】さらに本実施例では、リチウムコバルト複合酸化物の場合を例示したが、コバルト以外の他の遷移金属に対しても同様な効果がある。

【0052】以上のように、本発明によれば、リチウムと遷移金属との複合酸化物に、硫酸塩物質を含有させることにより、複合酸化物中に残留している硫酸根(SO₄)の含有率を0.1重量%以上2.0重量%以下に保持させ、リチウム二次電池用正極集合体の腐食を防止し、同時に高い電池容量を保持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電極活物質を用いたテスト用電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレーター
- 4 集電板、
- 5 締め付け金具
- 6 端子
- 7 電解液

【図1】

